

L1 ANSWER 6 OF 7 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

Full
 Text

PI JP 06263826 A 19940920 (199442)* 4 C08F226-02 <-

JP 07068314 B2 19950726 (199534) 4 C08F226-02

TI Langmuir-Blodgett membrane - comprises fluxing-contg. polymers with improved water repellency and oil repellency.

PA (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

AN 1994-338325 [42] WPINDEX

CR 1988-238178 [34]

AB JP 06263826 A UPAB: 19941212

Langmuir-Blodgett membrane comprises F-contg. polymers of formula (I). In (I) Rf = 6-15 C perfluoroalkyl; m = 10-1500; n = 0-0.4; R - 1-5 C alkyl.

USE/ADVANTAGE - The Langmuir-Blodgett membrane with improved water-repellency and oil-repellency, is obtd. efficiently.

The polymer is obtd. by reacting (a) cpds. of formula (II) and (b) cpds. of formula (III) at -10 - 50 deg.C in methanol. The polyarylamine is obtd. by neutralising polyarylamine HCl salts with base. Pref. cpd. (b) includes alkyl perfluroalkylcarboxylate. If the polymer has lower perfluoroalkyl gps., the Langmuir-Blodgett membrane is thinner.

In an example in 15 ml. of methanol, 0.23 g. of Na metal is added 0.936 g. of polyarylamine is added when generation of H₂ gas is stopped. After filtration, the filtrate and mixt. consisted of 5 ml. of methanol and 0.8 g. of ethyl perfluorooctylate, are mixed. The solvent is removed from the mixt. and polyarylamine substituted with perfluoroheptyl gps., is obtd. (20% of amino gps. in the polyarylamine changes in amido gps.). Dilute mixed (methanol/benzene) soln. contg. the polymer is cast on a water-surface kept at 17 deg.C and a thin membrane is formed by the Langmuir-Blodgett method. After drying, the Langmuir-Blodgett membrane with a critical surface tension of 18.2 and a contact angle of 106 degree, is obtd.

Dwg.0/1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263826

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I
 C 08 F 226/02 MNL 7242-4 J
 8/18 MGV 7308-4 J
 // C 08 J 5/18 CEW 9267-4 F

審査請求 有 発明の数 1 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-200120
(62)分割の表示 特願昭62-1350の分割
(22)出願日 昭和62年(1987)1月7日

(71)出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(72)発明者 関屋 章
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

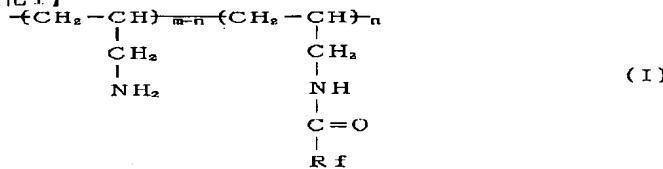
(54)【発明の名称】 含フッ素高分子化合物からなるラングミュアーブロジェット膜

(57) 【要約】

【目的】 摺水・摺油性にすぐれたラングミュアープロジェット膜を提供する。

【構成】 一般式

【化 1】

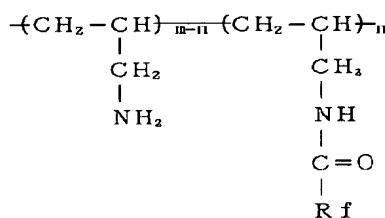


(式中、R f は炭素数6～15のペルフルオロアルキル基を示し、mは10～1500の数を示し、nは0<n≤0.4mを満たす数である)で表わされる含フッ素高分子物質からなるラングジュアーブロジェット膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



(式中、R f は炭素数6～15のペルフルオロアルキル基を示し、mは10～1500の数を示し、nは0<n≤0.4mを満たす数である。)で表わされる含フッ素高分子化合物からなるラングミュアーブロジェット膜。

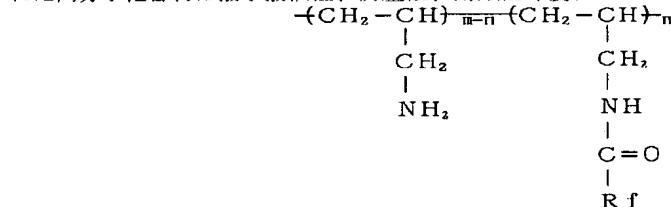
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な含フッ素高分子化合物からなるラングミュアーブロジェット膜に関するものである。

【0002】

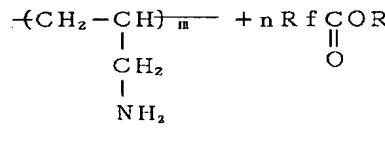
【従来の技術】長鎖のペルフルオロアルキル基で修飾された高分子化合物は撥水撥油性、防塵性、耐蝕性等優れ



(式中、R f は炭素数6～15のペルフルオロアルキル基を示し、mは10～1500の数を示し、nは0<n≤0.4mを満たす数である)で表わされる含フッ素高分子物質からなるラングジュアーブロジェット膜が提供される。

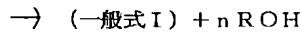
【0005】本発明による前記一般式(Ⅰ)で表わされる含フッ素高分子化合物は、下記一般式(II)で表わされるポリアリルアミンと、一般式(III)で表わされるペルフルオロカルボン酸アルキルとを次式によって反応をさせることによって製造される。

【化2】



(II)

(III)



但し、前記式中、R f 、m及びnは前記と同一意味を有し、Rは炭素数1～5のアルキル基である。前記反応は、反応溶媒としてアルコール類を用い、反応温度とし

た性質を示し、表面改質材として基盤保護に用いられている。しかし、ペルフルオロアルキル基を導入した高分子化合物はペルフルオロアルキル基の持つ撥水撥油性により溶媒に溶け難く、膜素材としては扱いにくい。つまり、表面改質剤、基盤保護材として重要な要素である超薄膜とすることが難しい。また、撥水撥油性等の機能基であるペルフルオロアルキル基を高分子表面に並べることは、これら機能の性能を高める上で重要であるが、表面への配向を制御することは容易なことではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、撥水撥油性にすぐれたラングミュアーブロジェット膜を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ペルフルオロアルキル基の疎水性を利用した超薄膜の製膜方法について鋭意研究を重ねた結果、ポリアリルアミンのアミノ基の一部をアミド結合でペルフルオロアルキル化して得られる高分子化合物は、ラングミュアーブロジェット膜材料として好適なものであることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明によれば、一般式

【化1】

(I)

て-10℃～50℃、好ましくは15℃～30℃を用いて実施することができる。

【0006】ポリアリルアミンはポリアリルアミン塩酸塩を塩基により中和して得られる。前記反応を好ましく行うには、ポリアリルアミン塩酸塩をアルコール中で中和した溶液部、又はポリアリルアミンをアルコールに溶かして得られるポリアリルアミンのアルコール溶液に、ペルフルオロアルキルカルボン酸アルキルを加える。加えるペルフルオロアルキルカルボン酸の量を変えることにより任意の割合でポリアリルアミンにペルフルオロアルキル基を導入できる。前記一般式(Ⅰ)の高分子化合物を得る場合、反応は均一系で行われる。反応溶液を数分攪拌後反応溶液を濃縮、水洗して、得られた高分子化合物を乾燥する。このものはフッ素分析値、IRスペクトルにより前記一般式(Ⅰ)で表わされる含フッ素ポリアリルアミンであることが同定された。

【0007】前記一般式(Ⅰ)の含フッ素高分子化合物は溶媒に溶け、水面上で容易に単分子膜を形成するものであり、ラングミュアーブロジェット累積膜(Y膜)を作成できる。この超薄膜の膜厚及びn-アルカンに対する臨界表面張力γ c を求めた結果、次のことが分かつ

た。つまり導入するペルフルオロアルキル基の量が少ないと膜厚は薄く (20 \AA)、 γ_c はポリ四フッ化エチレンの $1.8 \cdot 5$ に近いこと、多いと厚く (30 \AA)、 γ_c は $1.8 \cdot 5$ より小さい (膜表面に CF_3 が並んでいる) ことがわかる。更に、ラングミュアープロジェット膜の $F-A$ 曲線からの極限面積よりペルフルオロアルキル基 1 つの占める面積が、導入するペルフルオロアルキル基の量が多いと 29 \AA^2 (CF_2 鎖の断面積) になり、少ないとこれより大きくなる。またこの含フッ素高分子化合物の溶液を基盤上に乾固しても膜ができ、この膜の γ_c の値が小さいことより表面に CF_3 が出ていることが分かる。これより製膜方法、導入するペルフルオロアルキル基の量を変えることにより表面にペルフルオロアルキル基を立てたり、寝かしたり、密に、又は間隔をもって並べることが出来ることがわかる。

【0008】

【発明の効果】前記一般式 (I) の含フッ素高分子化合物はラングミュアープロジェット法により超薄膜化することができ、従来にない超薄膜表面改質物質として用いることができる。また、この含フッ素高分子化合物では、機能基であるペルフルオロアルキル基を、膜表面へ分子内や分子間で配向制御することができる。従来ラングミュアープロジェット法により高分子中のペルフルオロアルキル基を、分子内や分子間で配列制御した例はない。本発明でラングミュアープロジェット膜素材として有利に適用し得る含フッ素高分子物質は、前記一般式 (I)において、その n は $n < 0 \leq 0.4m$ を満たしたものである。 n が $0.4m$ よりも大きくなると膜素材として不適なものとなる。なお、本明則書な言うラングミュアープロジェット膜とは、従来よく知られているラングミュアープロジェット法により得られる単分子膜及び類積膜を意味する。

【0009】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

メタノール 1.5 m l に金属ナトリウム 0.23 g を加え、水素の発生がなくなつてからポリアリルアミン塩酸塩 (平均分子量 約 9000) 0.936 g を加え、蓋をして攪拌する。析出した塩化ナトリウムをろ過して取り除き、メタノール 1.0 m l で洗い、洗液はろ液に戻す。この溶液にペルフルオクタン酸エチル 0.8 g をメタノール 5 m l に溶かして一度に加える。得られた均一な反応溶液はフッ素化されたポリアリルアミン溶液であり、薄膜の製膜にそのまま使用できる。この溶液を減圧下で溶媒除去し、更に水洗して乾燥するとポリアリルアミン中 20% のアミノ基がアミド化されてペルフルオロヘプチル基が導入された高分子が得られた。このことは得られた高分子化合物のフッ素分析値 41.5% (計算値 41.8%) と赤外吸収スペクトルにより、アミド結

合: 1.708 、 1.555 cm^4 、炭素—フッ素結合: $1.300 - 1.100\text{ cm}^4$ の強い吸収が認められたことにより確認された。同様の方法でペルフルオロオクタン酸エチル、又はペルフルオロノナン酸エチルを用い、ポリアリルアミンに対するモル比を変えて反応を行つた。得られた高分子化合物のフッ素分析値を以下の順で示す。つまり、ポリアリルアミン中のアミノ基に対する含フッ素エステルの比 (%): フッ素分析値 (%)、フッ素分析計算値 (%) である。

- 10 ペルフルオロオクタン酸エチルを用いた場合: (1) 40 、 52.5 、 52.9 ; (2) 20 、 41.5 、 41.8 ; (3) 5 、 18.0 、 18.5 ; ペルフルオロノナン酸エチルを用いた場合: (1) 40 、 54.4 、 54.9 の結果が得られた。

【0010】実施例 2

- ラングミュアープロジェット法において、 17°C の水面上にポリアリルアミン中のアミノ基をペルフルオロオクタン酸エチル 5 mol\% (PAAF 5)、及び 20% (PAAF 20) で修飾した含フッ素高分子のメタノール・ベンゼン希薄混合溶液を展開したときの表面圧・分子当たりの面積の関係 ($F-A$ 曲線) を測定した結果を図面に示す。これより膜中の分子の断面積、つまり極限面積は PAAF 20 ではフルオロアルキル基一つに対して 29 \AA^2 、PAAF 5 では 70 \AA^2 と 100 \AA^2 の値を示した。

【0011】実施例 3

- 実施例 2 に示した PAAF 5 及び PAAF 20 を 17°C の水面上に実施例 2 と同様に展開し、表面圧 20 mN/m でガラス基盤上に単分子膜、及び累積膜として移しつつした。累積膜は Y 膜であり、7 層まで累積した。実施例 1 に示した反応溶液をメタノールで 3 倍にうすめ、ガラス基盤上で乾燥すると膜が得られた。

【0012】実施例 4

- 実施例 3 で製膜したラングミュアープロジェットの 7 層累積膜について、タリステップにより表面の荒さ、及び膜厚を測定した結果、1 层当り PAAF 5 は膜厚 2.2 \AA 、PAAF 20 は 2.9 \AA であり、表面の凹凸は約 $2 \sim 4\text{ \AA}$ の上下が認められた。

【0013】実施例 5

- 実施例 3 で得た膜について n -アルカンとの接触角を測定し、Zisman プロットから求めた臨界表面張力 γ_c を測定した。その結果、PAAF 20 の単分子膜は $1.8 \cdot 2$ 、7 層の累積膜は $1.7 \cdot 6$ 、PAAF 5 の 7 層の累積膜は $1.9 \cdot 3$ 、溶液を風乾して得た PAAF 20 の膜は $1.4 \cdot 4$ 、PAAF 5 では $2.0 \cdot 1$ であった。また水との接触角は、ポリアリルアミンの膜では 74° であったが、PAAF 20 の単分子膜は 106° 、7 層の累積膜は 110° 、PAAF 5 の 7 層の累積膜は 107° 、溶液を風乾して得た PAAF 20 の膜は 115° 、PAAF 5 では 93° を示した。

【図面の簡単な説明】

シングミューアープロジェット膜のF-A曲線を示す。

【図1】図1は本発明による含フッ素高分子化合物のラ

【図1】

